

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-045676

(43)Date of publication of application : 14.02.2003

(51)Int.Cl. H05B 33/28  
H05B 33/12  
H05B 33/14  
H05B 33/22  
H05B 33/26

(21)Application number : 2001-225847

(71)Applicant : KIDO JUNJI  
INTERNATIONAL MANUFACTURING  
& ENGINEERING SERVICES CO LTD

(22)Date of filing : 26.07.2001

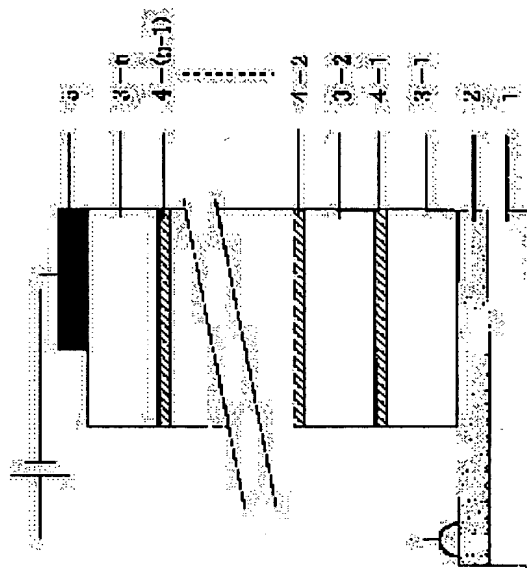
(72)Inventor : KIDO JUNJI  
MIZUKAMI TOKIO

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescent element achieving emission at high brightness and having a long service life.

**SOLUTION:** The organic electroluminescent element has a plurality of light emitting units 3-1 to 3-n between an anode 2 and a cathode 5 which are opposite to each other, with the light emitting units separated from one another by layers 4-1 to 4-n each of which forms one equipotential surface.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] The organic electroluminescent element characterized by being divided by the layer in which it has two or more luminescence units, and each luminescence unit forms the equipotential surface of one layer between the anode plate electrode which counters, and a cathode electrode, respectively.

[Claim 2] The organic electroluminescent element with which the layer which forms the equipotential surface consists of a transparency electrical conducting material of 50% or more of permeability of the light in a component according to claim 1.

[Claim 3] The organic electroluminescent element which is the layer of 10nm or less of thickness which the layer which forms the equipotential surface becomes from the metal or alloy of 50% or more of permeability of the light in a component according to claim 1.

[Claim 4] The organic electroluminescent element with which the layer which forms the equipotential surface consists of the organic substance in a component according to claim 1.

[Claim 5] The organic electroluminescent element which has the electronic injection layer which consists of a mixolimnion with the metal which functions as an organic compound and an electron-donative dopant in a component according to claim 1 as a layer to which a luminescence unit touches the anode plate side of the equipotential surface.

[Claim 6] The organic electroluminescent element with which an electron-donative dopant consists of one or more sorts of metals with which the work function was chosen from from among alkali metal 4.2eV or less, alkaline earth metal, and a rare earth metal in a component according to claim 5.

[Claim 7] The organic electroluminescent element whose mole fraction of the electron-donative dopant metal in an electronic injection layer is 0.1–10 to an organic compound in a component according to claim 5 or 6.

[Claim 8] The organic electroluminescent element which has the electronic injection layer with which the thickness which consists of a metal chosen from from among alkali metal, alkaline earth metal, and a rare earth metal consists of a layer 5nm or less in a component according to claim 1 as a layer to which a luminescence unit touches the anode plate side of the equipotential surface.

[Claim 9] The organic electroluminescent element which has the electronic injection

layer which consists of a metal to which the luminescence unit returned and generated the metal ion contained to the organometallic complex compound containing at least one sort in alkali-metal ion, alkaline-earth-metal ion, and rare earth metal ion in the vacuum in the component according to claim 1 with the metal which may be returned to a metal as a layer which touches the anode plate side of the equipotential surface, and an organic compound.

[Claim 10] The organic electroluminescent element which has the hole impregnation layer which comes to mix an organic compound and the electronic receptiveness compound which has the property which can oxidize this organic substance on a Lewis acid chemistry target in a component according to claim 1 as a layer to which a luminescence unit touches the cathode side of the equipotential surface.

[Claim 11] The organic electroluminescent element whose mole fraction of an electronic receptiveness compound which has the property which can oxidize the organic substance in a hole impregnation layer on a Lewis acid chemistry target in a component according to claim 10 is 0.1-10 to an organic compound.

[Claim 12] The organic electroluminescent element which has the hole impregnation layer of 30nm or less of thickness which consists of an electronic receptiveness compound in a component according to claim 1 as a layer to which a luminescence unit touches the cathode side of the equipotential surface.

[Claim 13] The organic electroluminescent element whose electronic receptiveness compound is an inorganic Lewis acid compound or an organic compound in a component given in any 1 term of claims 10-12.

[Claim 14] The organic electroluminescent element which has the emission spectrum with which two or more luminescence units differ mutually in a component according to claim 1.

[Claim 15] It sets for a component according to claim 1, and is an organic electroluminescent element with the white luminescent color by the superposition of luminescence from each luminescence unit.

[Claim 16] The organic electroluminescent element which has the luminous layer in which at least one luminescence unit contains phosphorescence luminescent material among two or more luminescence units in a component according to claim 1.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the organic electroluminescent element (it may be hereafter written as an organic EL device) used for the flat-surface light source or a display device.

[0002]

[Description of the Prior Art] The organic EL device which has the luminous layer which consists of an organic compound between the anode plate electrodes and cathode electrodes which counter attracts attention in recent years as what realizes the large area display device of a low-battery drive. It is Tang's and others doing the laminating of the organic compound with which carrier transportability's differs for efficient-izing of a component, considering as the structure a hole and an electron being poured in with balance more sufficient than an anode plate and cathode, respectively, and making thickness of an organic layer into 2000Å or less moreover. They are 1000 cd/m<sup>2</sup> at the applied voltage not more than 10V. It succeeded in acquiring sufficient high brightness for utilization of 1% of external quantum efficiency, and a well head (Appl.Phys.Lett., 51, and 913. (1987)). The conventional organic EL device however, in the viewpoint of a component life About 100 cd/m<sup>2</sup> needed for a display display application The reduction-by-half life which exceeds 10,000 hours at last by the brightness of extent does not pass having resulted to be attained. About 1000 cd/m<sup>2</sup> needed for a lighting application etc. Or about 10000 cd/m<sup>2</sup> It is supposed that it is still difficult at a present stage to acquire a component life practically required of the brightness of extent, and such [ actually ] high brightness and a long lasting organic EL device are not yet realized.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the aforementioned situation, and the purpose offers the component structure which realized the longevity life in high brightness luminescence achievement was difficult luminescence in the conventional organic EL device.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may solve said technical problem, wholeheartedly between the anode plate electrode which counters, and a cathode electrode as a result of research A batch two or more luminescence units by considering as the configuration which carried out the laminating in the layer which forms the equipotential surface, respectively When a predetermined electrical potential difference was impressed between two electrodes in this component, it would connect in serial and light will be emitted to coincidence, and in the known organic EL device, each luminescence unit found out that the high current efficiency

(or quantum efficiency) which was not able to be realized was realizable, and completed this invention. That is, the organic EL device of this invention is characterized by being divided by the layer in which it has two or more luminescence units, and each luminescence unit forms the equipotential surface of one layer between the anode plate electrode which counters, and a cathode electrode, respectively.

[0005] In this specification, a luminescence unit has a laminated structure containing the luminous layer which consists of an organic compound, and means the layered product part except an anode plate electrode and a cathode electrode among the components of the conventional organic EL device, and when a predetermined electrical potential difference is impressed between an anode plate and cathode, light may be emitted. Moreover, the layer (the equipotential surface may only be called hereafter) which forms the equipotential surface means within a layer the layer which does not have the potential difference in the thickness direction and the direction of a field substantially at the time of electrical-potential-difference impression.

[0006]

[Embodiment of the Invention] Next, this invention is explained to a detail with reference to a drawing. Two or more luminescence units inserted into two electrodes as mentioned above among the anode plate electrode / luminescence unit (the laminated structure more than an organic layer and two-layer is common) / cathode electrode which is the basic structure of a known organic EL device exist, and the organic EL device of this invention is characterized by being divided by the layer on which each luminescence unit functions as the equipotential surface. As shown in drawing 1, the conventional organic EL device has the structure where the single luminescence unit was inserted into the electrode, pours in an electron ( $e^-$ ) side and an anode plate side to a hole ( $h^+$ ) from a cathode side, recombines it within a luminescence unit, generates an excitation state and emits light. On the other hand, electronic-hole recombination arises within two or more luminescence units divided by the equipotential surface, therefore two or more luminescence generates the organic EL device by this invention shown in drawing 2 in inter-electrode.

[0007] Generally in the organic EL device of this invention, it is desirable that the permeability of the light uses 50% or more of transparence electrical conducting material as an ingredient which forms the equipotential surface. It is absorbed in case the light generated as the permeability of the light is less than 50% passes through the equipotential surface, and even if it carries out the laminating of two or more luminescence units, high current efficiency is no longer acquired. as a transparence



electrical conducting material -- ITO (an indium and tin oxide), IZO (an indium and zincic acid ghost), SnO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, TiN, ZrN and HfN, TiO<sub>x</sub>, VO<sub>x</sub>, CuI, InN, GaN, CuAlO<sub>2</sub>, CuGaO<sub>2</sub>, and SrCu<sub>2</sub> -- O<sub>2</sub>, LaB<sub>6</sub>, and RuO<sub>2</sub> etc. -- a conductive inorganic compound is mentioned. Moreover, the ultra-thin metal thin film of extent which can secure transparency can be used as the equipotential surface. Furthermore, the thing of the structure which comes to carry out the laminating of the metal membrane to a dielectric can also be used. as those examples -- Au/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc. -- two-layer -- the film -- SnO -- two -- /-- Ag/SnO -- two -- ZnO/Ag/ZnO -- Bi -- two -- O -- three -- /-- Au/Bi -- two -- O -- three -- TiO -- two -- /-- TiN/TiO -- two -- TiO<sub>2</sub> -- two -- /-- ZrN/TiO -- two etc. -- multilayers are known. As for the metal membrane in a metal thin film or the multilayers more than two-layer, it is desirable to set thickness to 10nm or less, and it is desirable to be referred to as 0.5-10nm. If this thickness exceeds 10nm, the permeability of light will become 50% or less, and luminous efficiency will fall.

[0008] Moreover, the conductive organic substance can also be used as an ingredient which forms the equipotential surface. As those examples, conductive organic compounds, such as the conductive organic substance, such as fullerene of C<sub>60</sub> grade and an oligo thiophene, metal phthalocyanines, non-metal phthalocyanines, metalloporphyrins, and non-metalloporphyrins, etc. are mentioned.

[0009] In this invention, a luminescence unit puts the component except an anode plate and cathode as mentioned above among the elements which constitute the conventional organic EL device. As a configuration of the conventional organic EL device, (anode plate)/luminous layer/(cathode), (anode plate) / hole transportation layer / luminous layer/(cathode), (anode plate) / hole transportation layer / luminous layer / electronic transportation layer/(cathode), (anode plate) / hole impregnation layer / hole transportation layer / luminous layer / electronic transportation layer / electronic injection layer/(cathode), etc. are mentioned, for example. In the organic EL device by this invention, as long as it is divided by the equipotential surface and two or more (two or more pieces) each luminescence units exist, you may be the matter of arbitration which this luminescence unit may have what kind of laminated structure, and especially a limit does not have about the matter used for a luminous layer, a hole transportation layer, a hole impregnation layer, an electronic transportation layer, an electronic injection layer, etc., either, and was conventionally used for formation of these layers. Also about the luminescent material used for a luminous layer, there is especially no limit, and the thing of well-known arbitration is used, for example, various kinds of fluorescence ingredients, a phosphorescence ingredient, etc. are mentioned.

[0010] Generally as a shade electrode material, the small metal of a work function and the alloy containing them, a metallic oxide, etc. are used in many cases. The alloy of these metals, aluminum, Ag, In, etc., etc. is mentioned. [ the metal simple substance which specifically consists of rare earth metals such as alkaline earth metal such as alkali metal such as Li and Mg, calcium, and Eu, etc., ] Moreover, with the configuration (refer to JP,10-270171,A) which uses a metal doping organic layer for the interface of the cathode and organic layer which this invention persons proposed, if a cathode is a conductive ingredient, in properties, such as the work function, a limit will not specially become. Moreover, the alloy which uses the technique which this invention persons indicated to JP,11-233262,A and JP,2000-182774,A similarly, for example, contains metals, such as aluminum, Zr, Ti, Y, Sc, and Si, or these metals can also be used as a shade electrode material. The aluminum currently generally especially used widely as a wiring electrode is [ among these ] desirable. Moreover, as an anode plate electrode material, transparent materials, such as ITO (an indium and tin oxide) and IZO (an indium and zincic acid ghost), are used, for example.

[0011] The organic EL device of this invention which has this new component structure has the greatly different description from the organic EL device conventional at the following point. First, in the conventional organic EL device, although the upper limit of the quantum efficiency which is a ratio of the electron number poured in into the component and the emitted number of photons was 1 (= 100%) theoretically, there is no theoretical limitation in the organic EL device by this invention. The electron drawn out from the molecular orbital of the ground state of the layer which the hole (h+) impregnation shown in drawing 2 means the drawing of the electron from the molecular orbital of the ground state of an organic molecule, and touches the cathode side of the equipotential surface is because it is reused in order to make a luminescent excitation state by being poured into the molecular orbital of the excitation state of the layer which touches an anode plate side. Therefore, total of the quantum efficiency of two or more luminescence units divided by the layer defined as the equipotential surface serves as quantum efficiency of the organic EL device of this invention, and it is infinite to the value. That is, although two or more conventional organic EL devices of the organic EL device of this invention are the same in [ as the condition that metal lead wire connects with the serial ] circuit, since the equipotential surface is transparent membrane structure, the same field-like luminescence as the conventional organic EL device is still possible.

[0012] Of course, since the organic EL device of this invention has the structure where two or more (n pieces) conventional organic EL devices were connected to the

serial, it cannot be overemphasized that driver voltage is total ( $V=V_1+V_2+ \dots V_n$ ) for the fall of potential ( $V_n$ ) consumed by each luminescence unit. Therefore, naturally implementation becomes more nearly impossible, as the number of low driver voltage not more than [ it has been supposed that it is the advantage of the conventional organic EL device ] 10V of luminescence units ( $n$ ) increases in the component of this invention. Nevertheless, the organic EL device of this invention is compared with the conventional organic EL device, and has the dominance point of shoes. First, since the brightness of an organic EL device is proportional to current density mostly, if it is going to obtain high brightness, high current density is inevitably required for it. On the other hand, in a component life, in inverse proportion to current density (not being driver voltage) therefore, high brightness luminescence shortens a component life. However, the organic EL device of this invention makes  $n$  pieces the luminescence unit of the same configuration of existing in inter-electrode, and it can realize it to obtain one  $n$  times the brightness of this, keeping current density almost constant. Although driver voltage naturally also becomes more than  $n$  times or it as above-mentioned at this time, the one of the advantage of being able to realize without sacrificing a life  $n$  times the high brightness of this is unfathomable.

[0013] In addition, when the display display of passive-matrix structure is made into an application for example, the reduction in current density is the point that the voltage drop by wiring resistance and the temperature rise of a substrate can be greatly reduced compared with the conventional case, and the component structure of this invention is advantageous. Moreover, that the electrical potential difference of a light emitting device part is high compared with the conventional component means that the amount of [ by wiring resistance ] voltage drop does not affect brightness reduction so much, and it means that free is also possible for implementation of the display device of the passive-matrix structure by the constant-voltage control for which the voltage drop of a wiring part was impossible with the description of the component structure of small this invention, and the conventional component conjointly.

[0014]

[Example] Drawing 3 is the sketch sectional view showing the laminated structure of the organic EL device by this invention. On a glass substrate (transparence substrate) 1, it is repeated in order with transparent electrode [ which constitutes an anode plate electrode ] 2, luminescence unit 3-1, equipotential surface 4-1, luminescence unit 3-2, equipotential surface 4-2, ....., equipotential surface 4- ( $n-1$ ), and luminescence unit 3- $n$ , and the laminating of the cathode electrode 5 is carried out to the last. the glass

substrate (transparency substrate) 1 among these elements (layer), a transparent electrode 2, and a luminescence unit (3-n --)  $n=1$ , and 2 and 3 -- the point that two or more .... and luminescence units (3- n, however  $n=1, 2, 3 \dots$ ) which the cathode electrode 5 is a well-known element, and was divided by the equipotential surface (4-n, however  $n=1, 2, 3 \dots$ ) exist between two electrodes is a new point of the organic EL device of this invention. [ however, ]

[0015] Moreover, the work function which is one of the properties in which an electrode material has an organic EL device is said to influence the properties (driver voltage etc.) of a component. A potential side (4-n) -- it can set to the organic EL device of this invention -- serves as an important element, in order to reduce the energy barrier for [ since the hole is poured in in the direction of an anode plate electrode in an electron and the direction of a cathode electrode / especially the method of forming an electron injection (transportation) layer and a hole impregnation (transportation) layer ] the charge (electron and hole) impregnation to each luminescence unit among the components of the above-mentioned luminescence unit.

[0016] For example, in case electron injection is turned on a positive electrode side from each equipotential surface (4-n), it is desirable to consider as the configuration which has the electronic injection layer which consists of a mixolimnion with the metal which functions as an organic compound and an electron-donative (donor) dopant considering a luminescence unit as a layer which touches the anode plate side of the equipotential surface as indicated by JP,10-270171,A. Here, as for a donor dopant, it is desirable that a work function consists of one or more sorts of metals chosen from from among alkali metal 4.2eV or less, alkaline earth metal, and a rare earth metal. The detail of these metals is indicated by JP,10-270171,A. Moreover, as for the mole fraction of the donor dopant metal in the above-mentioned electronic injection layer, it is desirable that it is 0.1-10 to an organic compound. If the concentration of the molecule (henceforth, reduction molecule) with which this mole fraction was returned by the dopant less than by 0.1 is too low, and the doping effectiveness is small and exceeds 10 times, since the dopant concentration in the film will exceed organic molecule concentration far and the concentration in the film of a reduction molecule will fall extremely, the effectiveness of doping will also fall. By considering as the luminescence unit of a configuration of having the above electronic injection layers, electron injection without an energy barrier is realized irrespective of the work function of the ingredient which forms the equipotential surface.

[0017] Moreover, a luminescence unit may be the configuration that the thickness which consists of a metal chosen from from among alkali metal, alkaline earth metal,

and a rare earth metal as a layer which touches the anode plate side of the equipotential surface has 5nm or less of electronic injection layers which consist of a 0.2-5nm layer preferably. Reactivity is high, and since making a component unstable is also known for this unstable metal existing superfluously in air, it is not desirable at the same time the permeability of light will decrease, if this thickness exceeds 5nm. Furthermore, the electronic injection layer which consists of "combine as the metal which returns the metal ion in an organometallic complex (the metal ion in this complex compound is chosen from low work function metals, such as alkali metal, alkaline earth metal, and a rare earth metal) and this organometallic complex to a metal in a vacuum" with JP,11-233262,A and JP,2000-182774,A is adopted, and thickness of the reduction metals (aluminum, Zr, Si, Ti, etc.) to be used is made ultra-thin to extent which can secure transparency, and it is good also as an electronic injection layer. [ of a publication ]

[0018] moreover, for example, in case hole impregnation is carried out from each equipotential surface (4-n) at a cathode side If the hole impregnation layer by which the electronic receptiveness compound (Lewis acid compound) which has the property which can oxidize the organic substance which this invention persons proposed in JP,11-251067,A on a Lewis acid chemistry target was doped is formed as a layer in contact with the cathode side of the equipotential surface Irrespective of the work function of the ingredient which forms the equipotential surface (4-n), the hole impregnation without an energy barrier is realizable. Furthermore, the ultra-thin electronic receptiveness compound (Lewis acid compound) layer which can secure transparency is formed, and it is good also as a hole impregnation layer. In this case, as for thickness, it is desirable to be referred to as 30nm or less, and it is desirable to consider as the range which is 0.5-30nm. Reactivity is high, and since making a component unstable is also known for this unstable Lewis acid compound existing superfluously in air, it is not desirable at the same time the permeability of light will decrease, if thickness exceeds 30nm.

[0019] As an electronic receptiveness compound (Lewis acid compound) although there is especially no limit -- ferric chloride, bromination -- the 2nd iron, iodation -- the 2nd iron An aluminum chloride and aluminium bromide, an aluminium iodide, a gallium chloride, bromination -- a gallium, an iodation gallium, indium chloride, and bromination -- an indium -- Inorganic compounds, such as an iodation indium, 5 antimony chlorides, 5 fluoride arsenic, and 3 fluoride boron, DDQ (dicyano-dichloro quinone), TNF (trinitro full me non), TCNQ (tetracyano quinodimethan), 4 F-TCNQ (organic compounds, such as tetrafluorotetracyanoquinodimethane, can be used.) As

for the mole fraction of the organic compound in a hole impregnation layer, and an electronic receptiveness compound (dopant compound), it is desirable that it is the range of 0.1–10 to an organic compound. If the concentration of the molecule (an oxidation molecule may be called hereafter) which oxidized by the dopant is too low when the ratio of a dopant is less than 0.1, and the effectiveness of doping is small and exceeds 10 times, since the dopant concentration in the film will exceed organic molecule concentration far and the concentration in the film of an oxidation molecule will fall extremely, the effectiveness of doping also falls.

[0020] In the luminescence unit used for this invention, about the layer which is directly in contact with cathode or an anode plate, you may make it the same configuration as the layer which touches the anode plate side of the equipotential surface, respectively, and the layer which touches the cathode side of the equipotential surface, and the electronic injection layer and hole impregnation layer from which a presentation differs can also be used. Of course, the electronic injection layer and hole impregnation layer which have been used for the conventional organic EL device can be used suitably as it is.

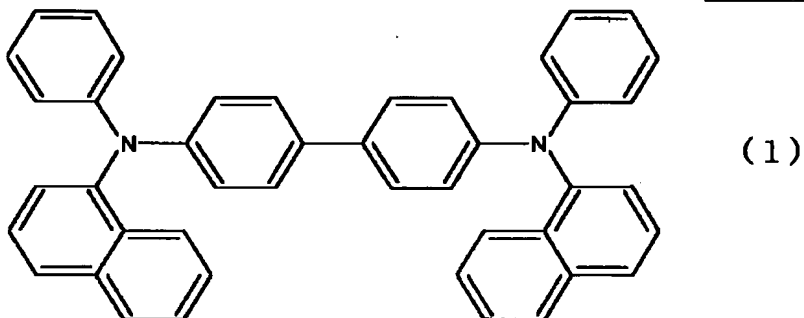
[0021]

[Example] Although an example is given to below and this invention is further explained to a detail, thereby, this invention is not limited. In addition, the VIEETECH JAPAN vacuum deposition machine and the FTS corporation NFTS sputtering system were used for membrane formation of an organic compound, a metal, and the transparence electric conduction film. Pby ten call company 10 sensing-pin type level difference meter was used for measurement of thickness. The case rhe (keithley) company source meter 2400 and TOPCON BM-8 luminance meter were used for the characterization of a component. Direct current voltage was impressed in the shape of a step at a rate for 0.2V / 2 seconds by having used aluminum as cathode, having used ITO of a component as the anode plate, and the brightness and current value 1 second after a power surge were measured. Moreover, using the Hamamatsu Photonics PMA-11 optical multi-channel analyzer, EL spectrum carried out the constant current drive, and measured.

[0022] The example of criteria (example of production of the conventional organic EL device)

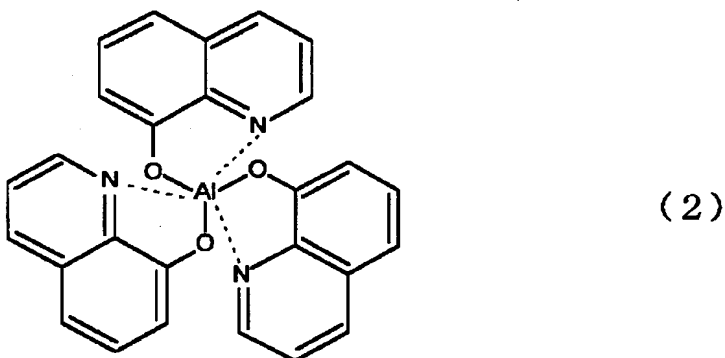
The conventional organic EL device which has the laminated structure shown in drawing 4 was produced as follows. a glass substrate -- one -- a top -- \*\*\*\* -- an anode plate -- a transparent electrode -- two -- \*\*\*\*\* -- sheet resistance -- 20 -- ohm -- / -- \*\* -- ITO (an indium and a tin oxide, spatter vacuum evaporatio

article by Sanyo Vacuum Industries Co., Ltd.) -- predetermined -- a pattern -- a coat -- carrying out -- having -- \*\*\*\* -- [ -- drawing 9 -- ( -- a -- ) -- reference -- ] . The following type which has electron-hole transportability through the metal mask for organic-substance membrane formation [(b) of drawing 9 ] on it (1): [Formula 1]



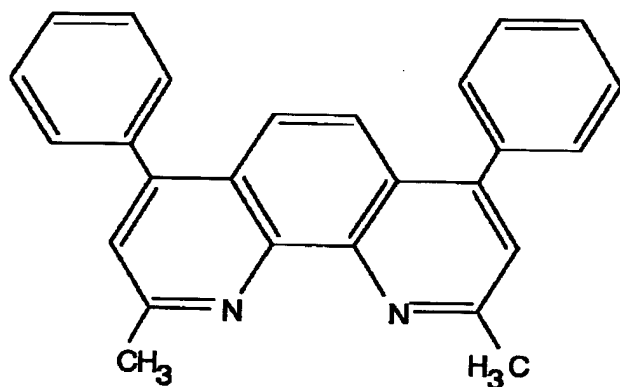
It came out, alphaNPD expressed was formed in thickness of 600A with the evaporation rate of 2A/second under 10<sup>-6</sup>torr, and the hole transportation layer 6 was formed.

[0023] next, said hole transportation layer top -- as a luminous layer 7 -- following formula (2): -- [Formula 2]



Each evaporation rate was adjusted and membranes were formed in thickness of 400A so that it might come out and this fluorochrome might serve as 1% of the weight of concentration in the tris (8-quinolinolato) aluminum complex (it may be hereafter written as Alq) expressed, and the coumarin derivative [trade name: NKX-1595 (Japanese sensitizing dye company make)] which is a green luminescence fluorochrome.

[0024] next -- as the metal doping electronic injection layer 8 of a publication at JP,10-270171,A on said luminous layer 7 -- following type (3): -- [Formula 3]



(3)

Each evaporation rate was adjusted and membranes were formed in thickness of 300Å so that it might come out and the bathocuproine and metal caesium (Cs) which are shown might be set to 1:1 by the mole ratio.

[0025] Next, aluminum was vapor-deposited in 1000Å thickness with the evaporation rate of 10Å/second through the metal mask for cathode membrane formation [refer to [ of drawing 9 / the (d) ] ] as a cathode electrode 5. A luminescence field serves as 0.2cm long and the shape of a 0.2cm wide square according to this process. In this organic EL device, direct current voltage was impressed between ITO which is an anode plate electrode, and aluminum which is a cathode electrode, and many properties of green luminescence from a luminous layer (vapor codeposition layer of Alq:NKX -1595) were measured. O plot in drawing 5 , drawing 6 , drawing 7 , and drawing 8 shows the brightness (cd/m<sup>2</sup>)-electrical-potential-difference (V) property of this component (example of criteria), a brightness (cd/m<sup>2</sup>)-current density (mA/m<sup>2</sup>) property, brightness (cd/m<sup>2</sup>)-current efficiency (cd/A), and current density (mA/cm<sup>2</sup>)-current efficiency (cd/A). Moreover, many properties in a typical brightness value were summarized in Table 1.

[0026]

[Table 1]

電圧 (voltages)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流効率 (cd/A)
2.4	0.02	2.2	11.2
3.6	0.84	124.6	14.9
5.2	6.06	1011.5	16.7
6.0	14.11	2420.5	17.2
6.6	34.60	5860.7	16.9



[0027] The luminescence unit 3-1 was formed through the metal mask for organic substance membrane formation [(b) of drawing 9 ] on ITO by which the coat is carried out to the predetermined pattern shown in (a) of drawing 9 as well as the example of example 1 criteria. That is, sequential membrane formation of the mixolimnion of 400A, bathocuproine, and metal caesium (Cs) was carried out [ alphaNPD ] for the layer of 600A and Alq:NKX-1595=100:1 at the thickness of 300A. Next, membranes were formed in thickness of 100A by 4A/second in membrane formation rate as the equipotential surface 4-1 using the technique of sputtering in which this invention persons proposed ITO by the application for patent No. 142672 [ 2001 to ], on said metal doping layer. This layer (equipotential surface) formed membranes using the metal mask [(c) of drawing 9 ] in order to form membranes only the appearance which is in agreement with luminescence area, 0.2cm long, and in the shape of [ 0.2cm wide ] a square. Next, it returned to the metal mask for organic substance membrane formation ((b) of drawing 9 ), and the repeat luminescence unit 3-2 was formed for the above-mentioned process once again. That is, sequential membrane formation of the mixolimnion of 400A, bathocuproine, and metal caesium (Cs) was carried out [ alphaNPD ] for the layer of 600A and Alq:NKX-1595=100:1 at the thickness of 300A. Finally, aluminum was vapor-deposited in thickness of 1000A with the evaporation rate of 10A/second through the metal mask for cathode membrane formation [(d) of drawing 9 ] as a cathode electrode 5, and the organic EL device which has the pattern shown in (e) of drawing 9 was obtained. The luminescence field was made into 0.2cm long and the shape of a 0.2cm wide square according to this process. The bird's-eye view of the organic EL device obtained in this example 1 is shown in drawing 11 , and a laminated structure is shown in drawing 12 . In this organic EL device, direct current voltage was impressed between ITO which is an anode plate electrode, and aluminum which is a cathode electrode, and many properties of green luminescence from a luminous layer (vapor codeposition layer of Alq:NKX -1595) were measured. Drawing 5 and drawing 6 , \*\* plot in drawing 7 and drawing 8 shows the brightness (cd/m<sup>2</sup>)-electrical-potential-difference (V) property of this component (example 1), a brightness (cd/m<sup>2</sup>)-current density (mA/m<sup>2</sup>) property, brightness (cd/m<sup>2</sup>)-current efficiency (cd/A), and current density (mA/cm<sup>2</sup>)-current efficiency (cd/A). Moreover, many properties in the typical brightness value of the component produced in this example 1 were summarized in Table 2.

[0028]

[Table 2]

電圧 (voltagess)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流効率 (cd/A)
4.8	0.01	2.3	16.9
9.2	0.46	123.5	27.0
13.2	3.30	1076.3	32.6
14.6	7.69	2533.8	33.0
15.6	16.81	5798.9	34.5

[0029] Thus, this organic EL device with which it is divided by the equipotential surface and two luminescence units exist showed the twice [ about ] as many value as this, when the current efficiency (as a result, quantum efficiency) in this brightness was mostly compared compared with the organic EL device of the example of criteria. Moreover, although it was mostly in agreement with the fluorescence spectrum of NKX-1595 when the emission spectrum was observed That (refer to drawing 10 ) to which the half-value width of a spectrum became thin a little as compared with the example of criteria Luminescence from the luminescence unit 3-1 which formed membranes to the beginning between two luminescence units is reflected in cathode, and it is thought that it is based on cross protection for the phase of the reflected light in the cathode and luminescence emitted in the direction of a direct substrate to have been mostly in agreement.

[0030]

[Effect of the Invention] The organic EL device of this invention is that a batch arranges two or more luminescence units to inter-electrode in the equipotential surface. When the long lasting component in the high brightness field which could not be realized in the conventional organic EL device can be realized keeping current density constant and lighting is made into an application Since the voltage drop by resistance of an electrode material can be made small, when homogeneity luminescence by the large area is attained and the display display of passive-matrix structure is further made into an application Too, since the voltage drop by wiring resistance and the temperature rise of a substrate can be reduced greatly, with the conventional component, the large area passive-matrix display display currently considered to be impossible also becomes realizable.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the explanatory view showing the device of the conventional organic EL device of operation.

[Drawing 2] It is the explanatory view showing the device of the organic EL device of this invention of operation.

[Drawing 3] It is the sketch sectional view showing the laminated structure of the organic EL device of this invention.

[Drawing 4] It is the sketch sectional view showing the laminated structure of the conventional organic EL device.

[Drawing 5] It is the graph which shows the driver voltage-brightness property of the organic EL device produced in the example of criteria, and the example 1 of this invention.

[Drawing 6] It is the graph which shows the driver voltage-current density property of the organic EL device produced in the example of criteria, and the example 1 of this invention.

[Drawing 7] It is the graph which shows the brightness-current efficiency property of the organic EL device produced in the example of criteria, and the example 1 of this invention.

[Drawing 8] It is the graph which shows the current density-current efficiency property of the organic EL device produced in the example of criteria, and the example 1 of this invention.

[Drawing 9] It is the production process Fig. of the organic EL device of this invention.

[Drawing 10] It is the emission spectrum Fig. of the organic EL device produced in the example of criteria, and the example 1 of this invention.

[Drawing 11] It is a bird's-eye view showing the cross-section structure of the organic EL device of this invention.

[Drawing 12] It is the sketch sectional view showing the laminated structure of the organic EL device produced in the example 1.

[Description of Notations]

1 Transparence Substrate

2 Transparence Anode Plate Electrode

3-1 Luminescence Unit

3-2 Luminescence Unit

3-n Luminescence unit

4-1 Equipotential Surface

4-2 Equipotential Surface

4-n Equipotential surface

JP2003-045676

5 Cathode Electrode

6 Hole Transportation Layer

7 Luminous Layer

8 Electronic Injection Layer

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-45676  
(P2003-45676A)

(43) 公開日 平成15年2月14日 (2003.2.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 5 B 33/28		H 0 5 B 33/28	3 K 0 0 7
33/12		33/12	C
33/14		33/14	A
33/22		33/22	B
			D

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-225847 (P2001-225847)

(22) 出願日 平成13年7月26日 (2001.7.26)

(71) 出願人 501231510  
城戸 淳二  
山形県米沢市林泉寺3-12-16  
(71) 出願人 593191350  
株式会社アイメス  
神奈川県藤沢市桐原町3番地  
(72) 発明者 城戸 淳二  
奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3  
(74) 代理人 100083286  
弁理士 三浦 邦夫

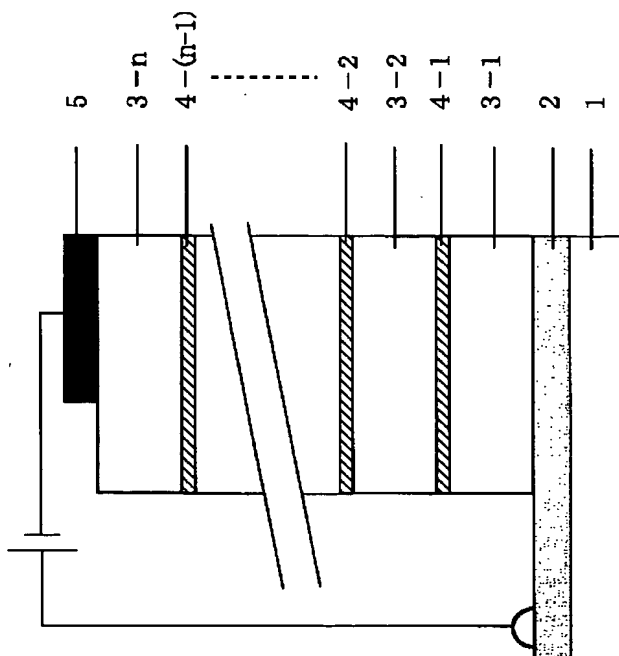
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント素子

(57) 【要約】

【課題】 高輝度発光で長寿命の有機エレクトロルミネッセント素子を提供すること。

【解決手段】 対向する陽極電極2と陰極電極5の間に複数個の発光ユニット3-1、3-2... 3-nを有し、各発光ユニットがそれぞれ1層の等電位面を形成する層4-1、4-2... 4-nによって仕切られていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 対向する陽極電極と陰極電極の間に複数個の発光ユニットを有し、各発光ユニットがそれぞれ 1 層の等電位面を形成する層によって仕切られていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 2】 請求項 1 記載の素子において、等電位面を形成する層が可視光の透過率 50% 以上の透明導電材料からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 3】 請求項 1 記載の素子において、等電位面を形成する層が可視光の透過率 50% 以上の金属又は合金からなる膜厚 10 nm 以下の層である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 4】 請求項 1 記載の素子において、等電位面を形成する層が有機物からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 5】 請求項 1 記載の素子において、発光ユニットが、等電位面の陽極側に接する層として、有機化合物と電子供与性ドーパントとして機能する金属との混合層からなる電子注入層を有する有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 6】 請求項 5 記載の素子において、電子供与性ドーパントが、仕事関数が 4.2 eV 以下のアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちから選択された 1 種以上の金属からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 7】 請求項 5 又は 6 記載の素子において、電子注入層中の電子供与性ドーパント金属のモル比率が、有機化合物に対して 0.1 ~ 1.0 である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 8】 請求項 1 記載の素子において、発光ユニットが、等電位面の陽極側に接する層として、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちから選択される金属からなる膜厚が 5 nm 以下の層からなる電子注入層を有する有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 9】 請求項 1 記載の素子において、発光ユニットが、等電位面の陽極側に接する層として、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンのうちの少なくとも 1 種を含有する有機金属錯体化合物に含有される金属イオンを真空中において金属に還元しうる金属で還元して生成した金属と有機化合物とからなる電子注入層を有する有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 10】 請求項 1 記載の素子において、発光ユニットが、等電位面の陰極側に接する層として、有機化合物と、該有機物をルイス酸化学的に酸化しうる性質を有する電子受容性化合物とを混合してなるホール注入層を有する有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 11】 請求項 10 記載の素子において、ホール注入層中の有機物をルイス酸化学的に酸化しうる性質を有する電子受容性化合物のモル比率が、有機化合物に

対して 0.1 ~ 1.0 である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 12】 請求項 1 記載の素子において、発光ユニットが、等電位面の陰極側に接する層として、電子受容性化合物からなる膜厚 30 nm 以下のホール注入層を有する有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 13】 請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の素子において、電子受容性化合物が無機ルイス酸化合物又は有機化合物である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 14】 請求項 1 記載の素子において、複数の発光ユニットが互いに異なる発光スペクトルを有する有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 15】 請求項 1 記載の素子において、各発光ユニットからの発光の重ね合わせによって発光色が白色である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 16】 請求項 1 記載の素子において、複数の発光ユニットのうち少なくとも一つの発光ユニットが燐光発光材料を含む発光層を有する有機エレクトロルミネッセント素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、平面光源や表示素子に利用される有機エレクトロルミネッセント素子（以下、有機 EL 素子と略記することがある。）に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 対向する陽極電極と陰極電極との間に、有機化合物からなる発光層を有する有機 EL 素子は、近年、低電圧駆動の大面积表示素子を実現するものとして注目されている。Tangらは、素子の高効率化のため、キャリア輸送性の異なる有機化合物を積層し、ホールと電子がそれぞれ陽極、陰極よりバランスよく注入される構造とし、しかも有機層の層厚を 2000 Å 以下とすることで、10 V 以下の印加電圧で 1000 cd/m<sup>2</sup> と外部量子効率 1% の実用化に十分な高輝度、高効率を得ることに成功した (Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987))。しかしながら、従来の有機 EL 素子は、素子寿命の観点では、表示ディスプレイ用途で必要とされる約 1000 cd/m<sup>2</sup> 程度の輝度でようやく 1 万時間を超える半減寿命が達成されるに至ったにすぎず、照明用途等で必要とされる約 10000 cd/m<sup>2</sup> 乃至約 100000 cd/m<sup>2</sup> 程度の輝度で実用上必要な素子寿命を得ることは、現段階では依然として難しいとされ、実際にそのような高輝度、長寿命の有機 EL 素子は未だ実現していない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は従来の有機 EL 素子では達成困難であった高輝度発光での長寿命を実現した素子構造を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究の結果、対向する陽極電極と陰極電極の間に、複数の発光ユニットを、それぞれ等電位面を形成する層で仕切って積層した構成とすることによって、この素子においては両電極間に所定電圧が印加されたとき、各発光ユニットが直列的に接続されて、同時に発光することになり、既知の有機EL素子では実現不可能であった高い電流効率（又は量子効率）を実現できることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明の有機EL素子は、対向する陽極電極と陰極電極の間に複数の発光ユニットを有し、各発光ユニットがそれぞれ1層の等電位面を形成する層によって仕切られていることを特徴とする。

【0005】本明細書において、発光ユニットとは、有機化合物からなる発光層を含む積層構造を有し、従来の有機EL素子の構成要素のうち陽極電極と陰極電極を除いた積層体部分を意味し、陽極と陰極との間に所定電圧を印加したとき発光しうるものである。また、等電位面を形成する層（以下、単に、等電位面と称することもある）とは、電圧印加時に層内で厚さ方向にも、面方向にも電位差が実質的にない層を意味する。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】次に、図面を参照して本発明を詳細に説明する。本発明の有機EL素子は、前記のように、既知の有機EL素子の基本構造である陽極電極／発光ユニット（有機層、2層以上の積層構造が一般的）／陰極電極のうち、両電極に挟まれた発光ユニットが2個以上存在し、各発光ユニットが等電位面として機能する層によって仕切られていることを特徴としている。従来の有機EL素子は、図1に示すように、単一の発光ユニットが電極に挟まれた構造となっており、陰極側から電子（ $e^-$ ）、陽極側からホール（ $h^+$ ）を注入して発光ユニット内で再結合し、励起状態を生成し発光する。これに対して、図2に示す本発明による有機EL素子は、等電位面によって仕切られた複数の発光ユニット内で、電子-ホール再結合が生じ、したがって複数の発光が電極間で発生する。

【0007】本発明の有機EL素子において、等電位面を形成する材料としては、一般に、可視光の透過率が50%以上の透明導電材料を使用するのが好ましい。可視光の透過率が50%未満であると、生成した光が等電位面を通過する際に吸収され、複数の発光ユニットを積層しても高い電流効率を得られなくなる。透明導電材料としては、例えば、ITO（インジウム・スズ酸化物）、IZO（インジウム・亜鉛酸化物）、 $SnO_2$ 、 $ZnO_2$ 、 $TiN$ 、 $ZrN$ 、 $HfN$ 、 $TiOx$ 、 $VOx$ 、 $CuI$ 、 $InN$ 、 $GaN$ 、 $CuAlO_2$ 、 $CuGaO_2$ 、 $SrCu_2O_2$ 、 $LaB_6$ 、 $RuO_2$ などの導電性無機化合物が挙げられる。また、透明性を確保出来る程度の極薄の金属薄膜を等電位面として使用することが

できる。さらに、誘電体と金属膜を積層してなる構造のものを使用することもできる。それらの例としては、 $Au/Bi_2O_3$ 等の2層膜や、 $SnO_2/Ag/SnO_2$ 、 $ZnO/Ag/ZnO$ 、 $Bi_2O_3/Au/Bi_2O_3$ 、 $TiO_2/TiN/TiO_2$ 、 $TiO_2/ZrN/TiO_2$ 等の多層膜が知られている。金属薄膜又は2層以上の多層膜中の金属膜は、膜厚を10nm以下とするのが好ましく、0.5~10nmとするのが好ましい。この膜厚が10nmを超えると、光の透過率が50%以下になり、発光効率が下がってしまう。

【0008】また、等電位面を形成する材料としては、導電性有機物を使用することもできる。それらの例としては、 $C_{60}$ 等のフラーレン類、オリゴチオフェン等の導電性有機物、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、金属ポルフィリン類、無金属ポルフィリン類等の導電性有機化合物などが挙げられる。

【0009】本発明において、発光ユニットとは、前述のように、従来の有機EL素子を構成する要素のうち、陽極と陰極とを除いた構成要素をさす。従来の有機EL素子の構成としては、例えば、（陽極）／発光層／（陰極）、（陽極）／ホール輸送層／発光層／（陰極）、（陽極）／ホール輸送層／発光層／電子輸送層／（陰極）、（陽極）／ホール注入層／ホール輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／（陰極）などが挙げられる。本発明による有機EL素子においては、各発光ユニットが等電位面によって仕切られて、複数の（2個以上）存在するものであれば、該発光ユニットは、いかなる積層構造を有していてもよく、発光層、ホール輸送層、ホール注入層、電子輸送層、電子注入層などに用いる物質についても、特に制限はなく、従来これらの層の形成に用いられた任意の物質であってよい。発光層に用いられる発光材料についても、特に制限はなく、公知の任意のものが使用され、例えば、各種の蛍光材料、燐光材料などが挙げられる。

【0010】陰電極材料としては、一般的には仕事関数の小さい金属、またそれらを含む合金、金属酸化物等が用いられることが多い。具体的にはLi等のアルカリ金属、Mg、Ca等のアルカリ土類金属、Eu等の希土類金属等からなる金属単体、もしくは、これらの金属とAl、Ag、In等との合金などが挙げられる。また、本発明者らが提案した、陰電極と有機層との界面に金属ドーピング有機層を用いる構成（特開平10-270171号公報参照）では、陰電極は導電性材料であれば、その仕事関数等の性質は別段、制限とはならない。また、同様に本発明者らが特開平11-233262号公報及び特開2000-182774号公報に開示した技術を使用して、例えば、Al、Zr、Ti、Y、Sc、Siなどの金属、もしくはこれらの金属を含有する合金を陰電極材料として使用することもできる。これらのうち、特に、配線電極として一般に広く使用されているアルミ

ニウムが好ましい。また、陽極電極材料としては、例えば、ITO（インジウム・スズ酸化物）、IZO（インジウム・亜鉛酸化物）などの透明材料を使用する。

【0011】この新しい素子構造を有する本発明の有機EL素子は、次の点で従来の有機EL素子とは大きく異なる特徴を持つ。まず、従来の有機EL素子においては、素子内に注入された電子数と放出された光子数の比率である量子効率の上限は理論上、1（＝100％）であったが、本発明による有機EL素子においては、理論上の限界はない。何故なら図2に示されるホール（ $h^+$ ）注入は有機分子の基底状態の分子軌道からの電子の引き抜きを意味しており、等電位面の陰極側に接する層の基底状態の分子軌道から引き抜かれた電子は、陽極側に接する層の励起状態の分子軌道に注入されることで発光性励起状態を作り出すために再利用されるからである。従って、等電位面として定義された層によって仕切られた複数個の発光ユニットの量子効率の総和が本発明の有機EL素子の量子効率となり、その値に上限はない。つまり、本発明の有機EL素子は、従来の有機EL素子が複数個、金属導線によって直列に接続されている状態と回路的には同一であるが、等電位面が透明な膜構造であるため、依然として従来の有機EL素子と同様の面状発光が可能である。

【0012】勿論、本発明の有機EL素子は、従来の有機EL素子が複数個（ $n$ 個）、直列に接続された構造を有するため、駆動電圧は各発光ユニットによって消費される電位降下分（ $V_n$ ）の総和（ $V = V_1 + V_2 + \dots + V_n$ ）であることは、言うまでもない。従って、従来の有機EL素子の利点であるとされてきた10V以下の低駆動電圧は、発光ユニットの数（ $n$ ）が増えれば増えるほど実現不可能となるのは、本発明の素子においては当然である。にも拘わらず、本発明の有機EL素子は、従来の有機EL素子と比較していくつかの優位点を有する。まず、有機EL素子の輝度は、電流密度にほぼ比例するため、高輝度を得ようとすれば、必然的に高い電流密度が必要である。一方、素子寿命は（駆動電圧ではなく）電流密度に反比例し、従って高輝度発光は、素子寿命を短くする。しかしながら、本発明の有機EL素子は、例えば $n$ 倍の輝度を得たい場合は、電極間に存在する同一の構成の発光ユニットを $n$ 個とし、電流密度をほぼ一定に保ったまま実現できる。この時、前述の通り駆動電圧も $n$ 倍、もしくはそれ以上になるのは当然であるが、 $n$ 倍の高輝度が寿命を犠牲にせずに実現できることの利点は、計り知れない。

【0013】その他に、例えば、単純マトリクス構造の表示ディスプレイを応用例とした場合は、電流密度の減少は、配線抵抗による電圧降下や基板の温度上昇を従来の場合に比べて大きく低減出来る点で、本発明の素子構造は有利である。また、発光素子部分の電圧が従来の素子に比べて高いことは、配線抵抗による電圧降下分が輝

度減少にさほど影響を与えないことを意味し、ただでさえ配線部分の電圧降下が小さい本発明の素子構造の特徴と相俟って、従来の素子では不可能であった定電圧制御による単純マトリクス構造の表示デバイスの実現が可能であることも意味する。

#### 【0014】

【実施例】図3は、本発明による有機EL素子の積層構造を示す略示断面図である。ガラス基板（透明基板）1上には、順に、陽極電極を構成する透明電極2、発光ユニット3-1、等電位面4-1、発光ユニット3-2、等電位面4-2、……、等電位面4-（ $n-1$ ）、発光ユニット3- $n$ と繰り返され、最後に陰極電極5が積層されている。これらの要素（層）のうち、ガラス基板（透明基板）1、透明電極2、発光ユニット（3- $n$ 、但し $n=1, 2, 3, \dots$ ）、陰極電極5は周知の要素であり、等電位面（4- $n$ 、但し $n=1, 2, 3, \dots$ ）によって仕切られた、発光ユニット（3- $n$ 、但し $n=1, 2, 3, \dots$ ）が複数個、両電極間に存在する点が本発明の有機EL素子の新しい点である。

【0015】また、有機EL素子は、電極材料の持つ性質の一つである仕事関数が素子の特性（駆動電圧等）を左右するといわれている。本発明の有機EL素子における等電位面（4- $n$ ）は、陽極電極方向に電子、陰極電極方向にホールを注入しているため、上記の発光ユニットの構成要素のうち特に電子注入（輸送）層とホール注入（輸送）層の形成法は、各発光ユニットへの電荷（電子及びホール）注入に際しての、エネルギー障壁を低減するためには重要な要素となる。

【0016】例えば、各等電位面（4- $n$ ）から陽極側に電子注入をする際には、特開平10-270171号公報に開示されているように、発光ユニットを、等電位面の陽極側に接する層として、有機化合物と電子供与性（ドナー）ドーパントとして機能する金属との混合層からなる電子注入層を有する構成とするのが好ましい。ここで、ドナードーパントは、仕事関数が4.2eV以下のアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちから選択された1種以上の金属からなるのが好ましい。これらの金属の詳細については、特開平10-270171号公報に記載されている。また、上記の電子注入層中のドナードーパント金属のモル比率は、有機化合物に対して0.1～1.0であるのが好ましい。このモル比率が0.1未満では、ドーパントにより還元された分子（以下、還元分子）の濃度が低過ぎ、ドーピング効果が小さく、1.0倍を超えると、膜中のドーパント濃度が有機分子濃度をはるかに超え、還元分子の膜中濃度が極端に低下するので、ドーピングの効果も下がってしまう。上記のような電子注入層を有する構成の発光ユニットとすることにより、等電位面を形成する材料の仕事関数に拘わらず、エネルギー障壁のない、電子注入が実現される。



【0017】また、発光ユニットは、等電位面の陽極側に接する層として、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちから選択される金属からなる膜厚が5 nm以下、好ましくは0.2～5 nmの層からなる電子注入層を有する構成であってもよい。この膜厚が5 nmを超えると、光の透過率が減少してしまうと同時に、反応性が高く、空气中で不安定な該金属が過剰に存在することで、素子を不安定にすることも知られているので好ましくない。さらに、特開平11-233262号公報及び特開2000-182774号公報に記載の「有機金属錯体（該錯体化合物中の金属イオンは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属等の低仕事関数金属から選択される）と該有機金属錯体中の金属イオンを真空中で金属に還元する金属との組み合わせ」からなる電子注入層を採用し、使用する還元金属（Al、Zr、Si、Ti等）の膜厚を透明性を確保出来る程度に極薄にして、電子注入層としてもよい。

【0018】また例えば、各等電位面（4-n）から陰電極側にホール注入する際には、本発明者らが特開平11-251067号公報において提案した有機物をルイス酸化学的に酸化しうる性質を有する電子受容性化合物（ルイス酸化合物）がドーパされたホール注入層を等電位面の陰極側に接触する層として形成しておく、等電位面（4-n）を形成する材料の仕事関数に拘わらず、エネルギー障壁のない、ホール注入を実現することができる。さらに、透明性を確保出来る極薄の電子受容性化合物（ルイス酸化合物）層を形成して、ホール注入層としてもよい。この場合、膜厚は30 nm以下とするのが好ましく、0.5～30 nmの範囲とするのが好ましい。膜厚が30 nmを超えると、光の透過率が減少してしまうと同時に、反応性が高く、空气中で不安定な該ルイス酸化合物が過剰に存在することで、素子を不安定にすることも知られているので、好ましくない。

【0019】電子受容性化合物（ルイス酸化合物）としては、特に制限はないが、例えば、塩化第2鉄、臭化第2鉄、ヨウ化第2鉄、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、塩化ガリウム、臭化ガリウム、ヨウ化ガリウム、塩化インジウム、臭化インジウム、ヨウ化インジウム、5塩化アンチモン、5フッ化砒素、3フッ化硼素等の無機化合物や、DDQ（ジシアノジクロロキノン）、TNF（トリニトロフルオレノン）、TCNQ（テトラシアノキノジメタン）、4F

-TCNQ（テトラフルオロ-テトラシアノキノジメタン等の有機化合物を使用することができる。ホール注入層中の有機化合物と電子受容性化合物（ドーパント化合物）のモル比率は、有機化合物に対して0.1～10の範囲であるのが好ましい。ドーパントの比率が0.1未満であるとドーパントにより酸化された分子（以下、酸化分子と称することがある）の濃度が低過ぎ、ドーピングの効果が小さく、10倍を超えると、膜中のドーパント濃度が有機分子濃度をはるかに超え、酸化分子の膜中濃度が極端に低下するので、ドーピングの効果も下がる。

【0020】本発明に用いる発光ユニットにおいて、陰極や陽極に直接接している層に関しては、それぞれ等電位面の陽極側に接する層、等電位面の陰極側に接する層と同一構成にしてもよいし、組成の異なる電子注入層やホール注入層を使用することもできる。もちろん、従来の有機EL素子に使用されてきた電子注入層やホール注入層をそのまま好適に使用することができる。

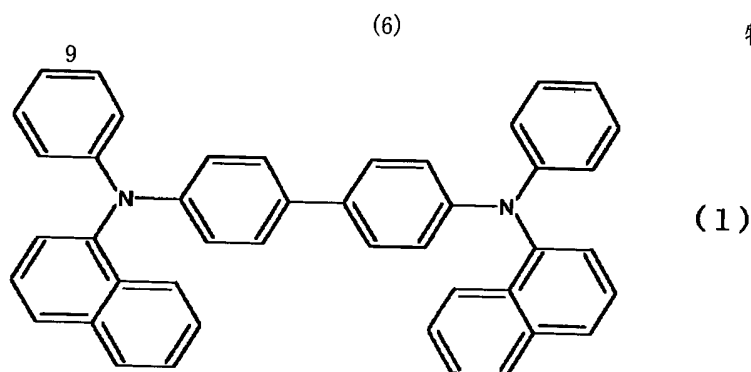
【0021】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、有機化合物、金属及び透明導電膜の成膜には、日本ビーテック製真空蒸着機及びFTSコーポレーション製NFTSスパッタリング装置を使用した。膜厚の測定には、テンコール社製P10触針式段差計を用いた。素子の特性評価には、ケースレー（Keithley）社ソースメータ2400、トプコンBM-8輝度計を使用した。素子のITOを陽極、Alを陰極として直流電圧を0.2 V/2秒の割合でステップ状に印加し、電圧上昇1秒後の輝度及び電流値を測定した。また、ELスペクトルは、浜松ホトニクスPMA-11オブチカルマルチチャンネルアナライザーを使用して定電流駆動し測定した。

【0022】基準例（従来の有機EL素子の作製例）

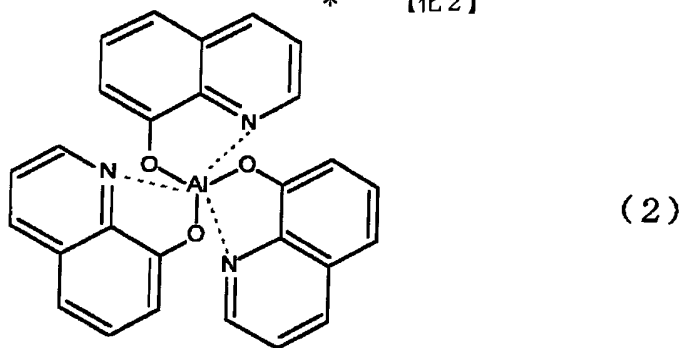
図4に示した積層構造を有する従来の有機EL素子を下記のようにして作製した。ガラス基板1上には、陽極透明電極2として、シート抵抗20 Ω/□のITO（インジウム・スズ酸化物、三容真空社製スパッタ蒸着品）が所定パターンにコートされている〔図9の（a）参照〕。その上に有機物成膜用金属マスク〔図9の（b）〕を介して正孔輸送性を有する下記式（1）：

【化1】



で表される  $\alpha$  NPD を  $10^{-6}$  torr 下で、 $2 \text{ \AA}/\text{秒}$  の蒸着速度で  $600 \text{ \AA}$  の厚さに成膜し、ホール輸送層 6 を形成した。

10\* 【0023】次に、前記ホール輸送層の上に、発光層 7 として下記式 (2) :  
\* 【化 2】

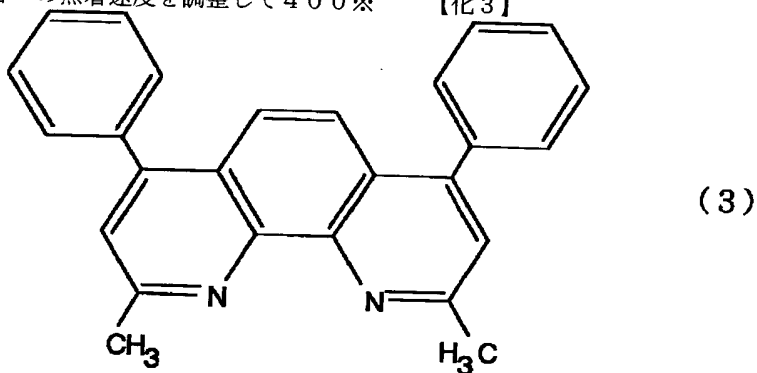


で表されるトリス (8-キノリノラト) アルミニウム錯体 (以下、Alq と略記することがある) と、緑色発光蛍光色素であるクマリン誘導体 [商品名: NKX-1595] (日本感光色素社製) を、この蛍光色素が 1 重量 % の濃度となるように各々の蒸着速度を調整して  $400 \text{ \AA}$  ※

※  $\text{\AA}$  の厚さに成膜した。

【0024】次に、前記発光層 7 の上に特開平 10-270171 号公報に記載の金属ドーピング電子注入層 8 として、下記式 (3) :

【化 3】



で示されるバクプロインと金属セシウム (Cs) をモル比で 1 : 1 となるように各々の蒸着速度を調整して  $300 \text{ \AA}$  の厚さに成膜した。

【0025】次に、陰極電極 5 として陰極成膜用金属マスク [図 9 の (d) 参照] を介して Al を蒸着速度  $10 \text{ \AA}/\text{秒}$  で  $1000 \text{ \AA}$  の厚さ蒸着した。この工程によって発光領域は縦  $0.2 \text{ cm}$ 、横  $0.2 \text{ cm}$  の正方形となる。この有機 EL 素子において、陽極電極である ITO と陰極電極である Al との間に、直流電圧を印加し、発光層 (Alq : NKX-1595 の共蒸着層) からの緑色発光の諸特性を測定した。図 5、図 6、図 7 及び図 8 中

40 の○プロットは、この素子 (基準例) の輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) - 電圧 (V) 特性、輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) - 電流密度 ( $\text{mA}/\text{m}^2$ ) 特性、輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) - 電流効率 ( $\text{cd}/\text{A}$ )、電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) - 電流効率 ( $\text{cd}/\text{A}$ ) を示すものである。また、代表的輝度値での諸特性を表 1 にまとめた。

【0026】

【表 1】

11

電圧 (voltagess)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流効率 (cd/A)
2.4	0.02	2.2	11.2
3.6	0.84	124.6	14.9
5.2	6.06	1011.5	16.7
6.0	14.11	2420.5	17.2
6.6	34.60	5860.7	16.9

## 【0027】実施例1

基準例と同じく、図9の(a)に示した所定パターンにコートされているITO上に有機物成膜用金属マスク

〔図9の(b)〕を介して、発光ユニット3-1を成膜した。すなわち、αNPDを600Å、Alq: NKX-1595=100:1の層を400Å、バソクプロインと金属セシウム(Cs)の混合層を300Åの厚さに順次成膜した。次に、前記金属ドーピング層の上に等電位面4-1として、ITOを本発明者らが特願2001-142672号で提案したスパッタリングの手法を用いて、成膜速度4Å/秒で100Åの厚さに成膜した。この層(等電位面)は発光エリアと一致する様、縦0.2cm、横0.2cmの正形状のみに成膜するため、金属マスク〔図9の(c)〕を用いて成膜した。次に、有機物成膜用金属マスク(図9の(b))にもどして前述の工程をもう一度繰り返し発光ユニット3-2を成膜した。すなわち、αNPDを600Å、Alq: NKX-1595=100:1の層を400Å、バソクプロインと金属セシウム(Cs)の混合層を300Åの厚さに、順次成膜した。最後に、陰極電極5として陰極成膜用金属マスク

〔図9の(d)〕を介して、Alを蒸着速度10Å/秒で1000Åの厚さに蒸着し、図9の(e)に示したパターンを有する有機EL素子を得た。該工程によって発光領域は縦0.2cm、横0.2cmの正形状とした。この実施例1で得られた有機EL素子の鳥瞰図を図11に、積層構造を図12に示す。この有機EL素子において、陽極電極であるITOと陰極電極であるAlとの間に、直流電圧を印加し、発光層(Alq: NKX-1595の共蒸着層)からの緑色発光の諸特性を測定した。図5、図6、図7、図8中の□プロットは、この素子(実施例1)の輝度(cd/m<sup>2</sup>)ー電圧(V)特性、輝度(cd/m<sup>2</sup>)ー電流密度(mA/m<sup>2</sup>)特性、輝度(cd/m<sup>2</sup>)ー電流効率(cd/A)、電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)ー電流効率(cd/A)を示すものである。また、この実施例1で作製した素子の代表的輝度値での諸特性を表2にまとめた。

## 【0028】

## 【表2】

12

電圧 (voltagess)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流効率 (cd/A)
4.6	0.01	2.3	16.9
9.2	0.46	123.5	27.0
13.2	3.30	1076.3	32.6
14.6	7.69	2533.8	33.0
15.6	16.81	5798.9	34.5

10 【0029】この様に発光ユニットが等電位面によって仕切られて2個存在するこの有機EL素子は、基準例の有機EL素子と比べて、ほぼ同輝度での電流効率(ひいては量子効率)を比較すると、ほぼ2倍の値を示した。また、発光スペクトルを観察すると、NKX-1595の蛍光スペクトルとほぼ一致したが、スペクトルの半値幅が基準例と比較して若干細くなった(図10参照)のは、2つの発光ユニットの内、最初に成膜した発光ユニット3-1からの発光が陰極で反射され、その陰極での反射光と、直接基板方向に放射された発光との位相がほぼ一致したための、干渉効果によると考えられる。

## 【0030】

【発明の効果】本発明の有機EL素子は、電極間に複数の発光ユニットを等電位面で仕切って配置することで、電流密度を一定に保ったまま、従来の有機EL素子では実現し得なかった高輝度領域での長寿命素子が実現可能であり、照明を応用例とした場合は、電極材料の抵抗による電圧降下を小さくできるので、大面積での均一発光が可能となり、さらに、単純マトリクス構造の表示ディスプレイを応用例とした場合は、やはり、配線抵抗による電圧降下や基板の温度上昇を大きく低減出来るので、従来の素子では不可能と思われていた大面積単純マトリクス表示ディスプレイも実現可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】従来の有機EL素子の動作機構を示す説明図である。

【図2】本発明の有機EL素子の動作機構を示す説明図である。

【図3】本発明の有機EL素子の積層構造を示す略示断面図である。

40 【図4】従来の有機EL素子の積層構造を示す略示断面図である。

【図5】基準例と本発明の実施例1で作製した有機EL素子の駆動電圧ー輝度特性を示すグラフである。

【図6】基準例と本発明の実施例1で作製した有機EL素子の駆動電圧ー電流密度特性を示すグラフである。

【図7】基準例と本発明の実施例1で作製した有機EL素子の輝度ー電流効率特性を示すグラフである。

【図8】基準例と本発明の実施例1で作製した有機EL素子の電流密度ー電流効率特性を示すグラフである。

50 【図9】本発明の有機EL素子の製造工程図である。

【図10】基準例と本発明の実施例1で作製した有機EL素子の発光スペクトル図である。

【図11】本発明の有機EL素子の断面構造を表す鳥瞰図である。

【図12】実施例1で作製した有機EL素子の積層構造を示す略示断面図である。

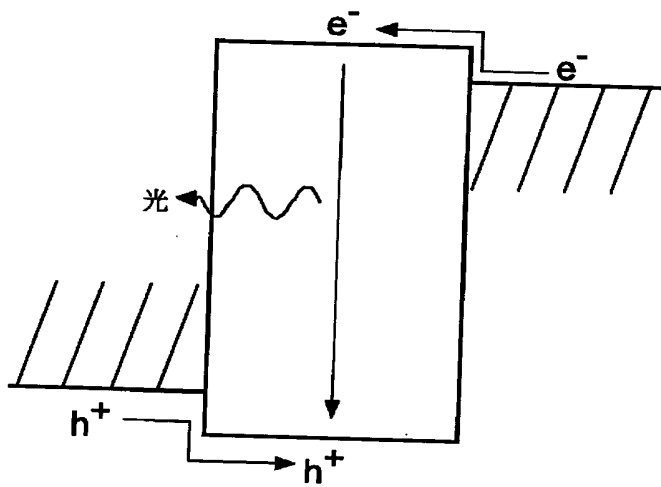
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 透明陽極電極
- 3-1 発光ユニット

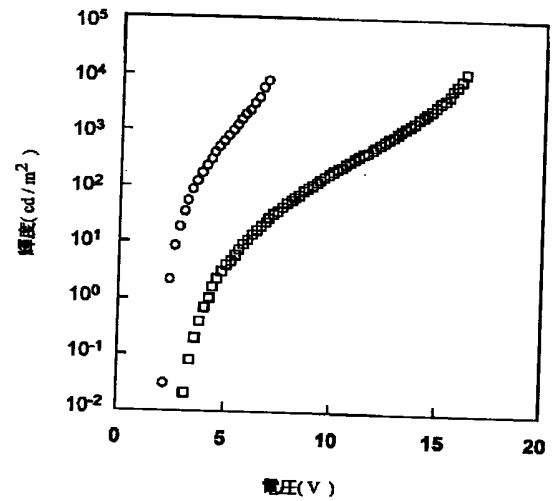
- \* 3-2 発光ユニット
- 3-n 発光ユニット
- 4-1 等電位面
- 4-2 等電位面
- 4-n 等電位面
- 5 陰極電極
- 6 ホール輸送層
- 7 発光層
- 8 電子注入層

\*10

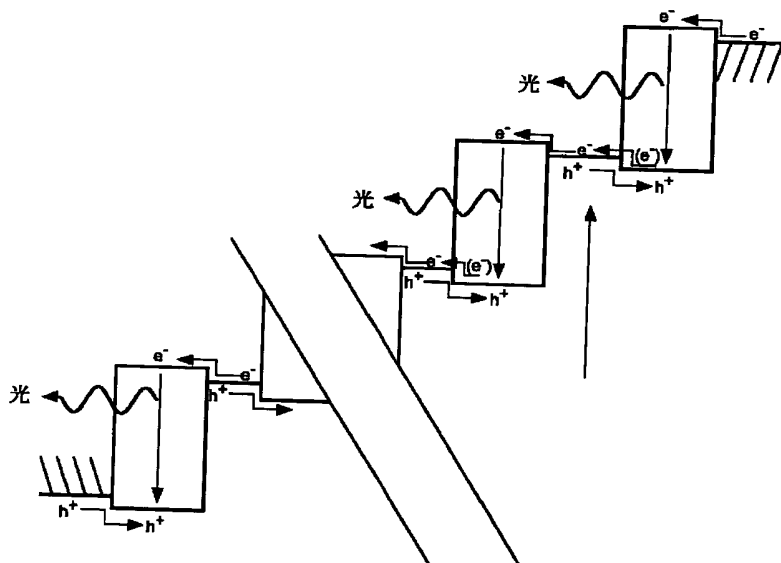
【図1】



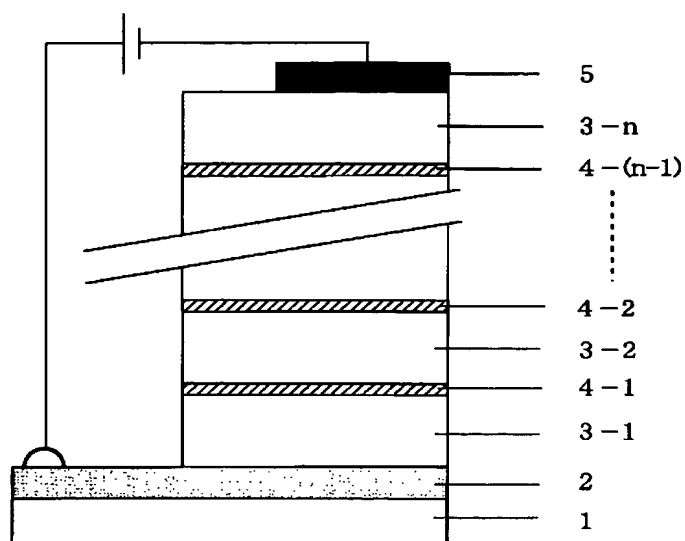
【図5】



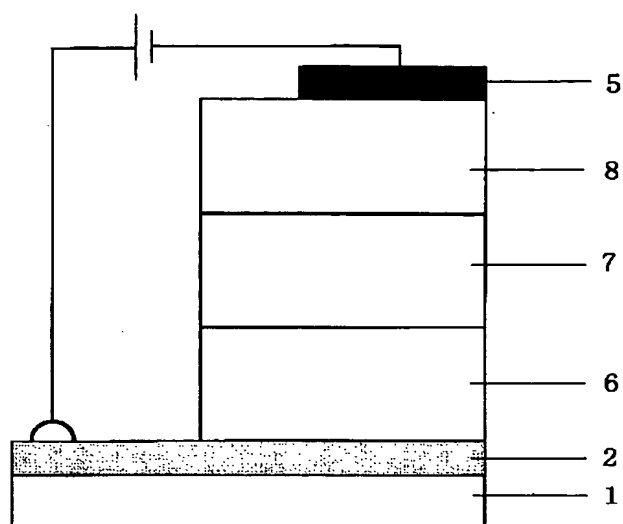
【図2】



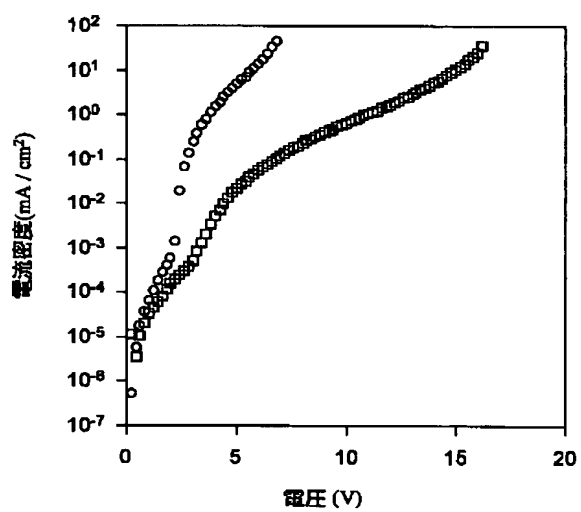
【図 3】



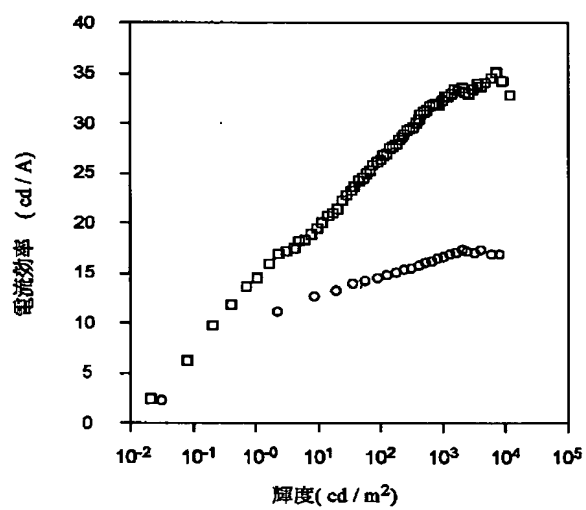
【図 4】



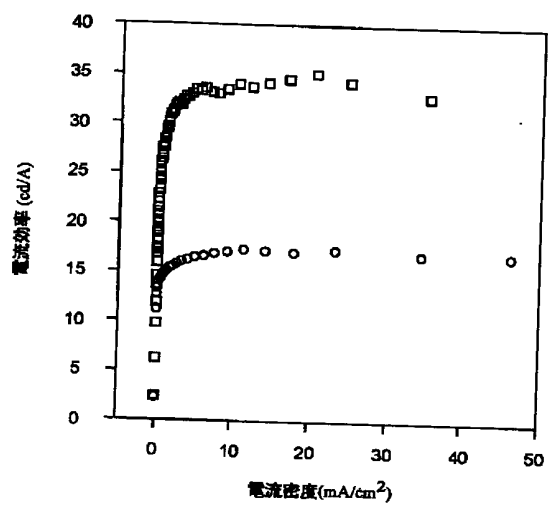
【図 6】



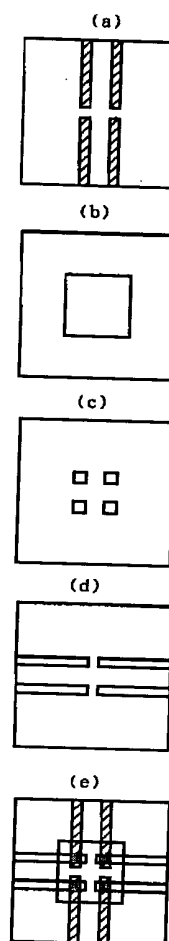
【図 7】



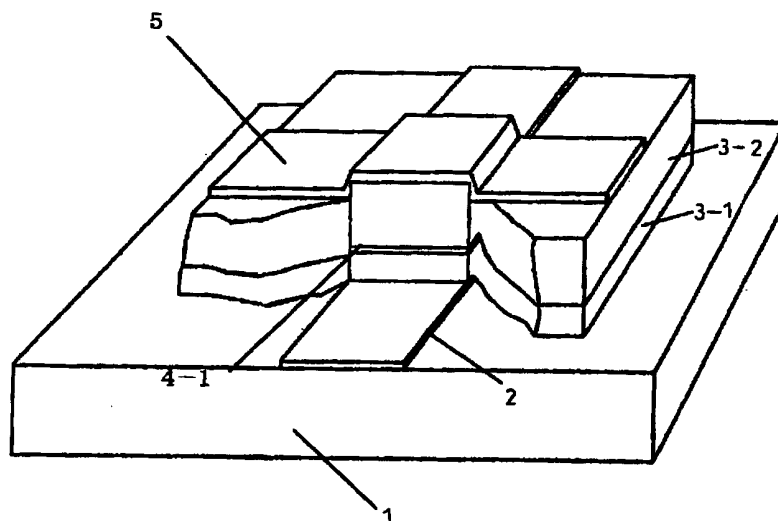
【図8】



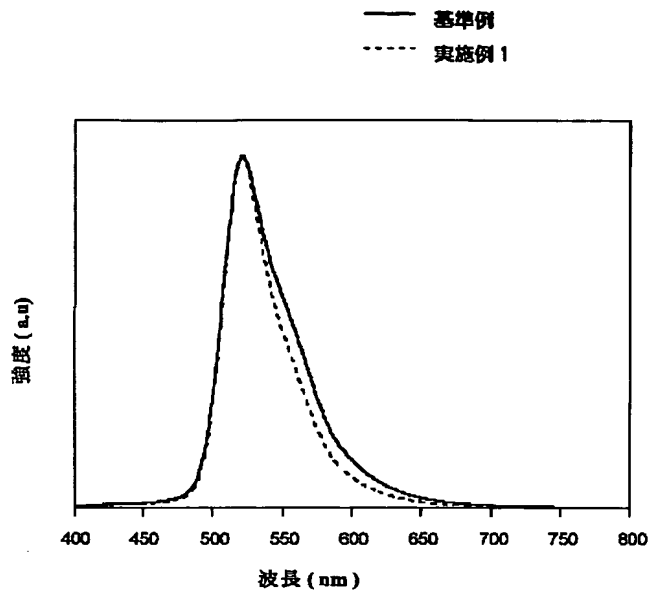
【図9】



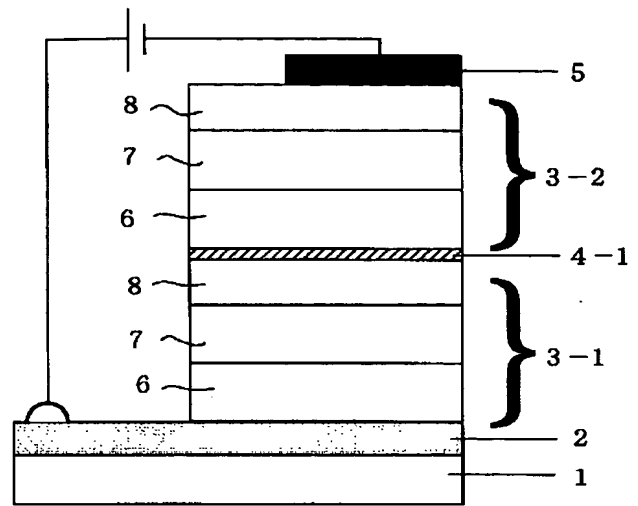
【図11】



【図10】



【図12】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H05B 33/26

識別記号

F I  
H05B 33/26

テーマコード(参考)  
A

(72) 発明者 水上 時雄  
神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社ア  
イメス内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 BA05 CA01  
CB01 CB03 CC00 DA01 DB03  
EB00

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**